

KOREAN PATENT ABSTRACT (KR)

PUBLICATION

(51) IPC Code: C09K 3/10

(11) Publication No.: P2000-0029195

(43) Publication Date: 25 May 2000

(21) Application No.: 10-1999-0045501

(22) Application Date: 20 October 1999

(71) Applicant:

TOKYO OKA KOKYO CO., LTD.

(72) Inventor:

IKUTZIETZKO

KOBAYASIMASAKAZ

DAILAYASMITZ

(54) Title of the Invention:

Filling Material and Method of Forming Interconnection Line Using the Filling Material

Abstract:

A filling material which is used for a dual damascene method and does not generate bubbles even when filling a groove having a great aspect ratio. The filling material is formed by dissolving a thermal cross-linkable compound in an organic solvent, fills a bottom portion of a via hole, and etched so as to form a trench. The thermal cross-linkable compound may contain an amino group consisting of a melamine derivative, a guanamine derivative, a glycoluril derivative, a urea derivative, a succinyl amide derivative, and so forth. The amino group may be replaced with a hydroxyl alkyl group or an alkoxy alkyl group.

AL

발송번호 : 9-5-2003-015621857

수신 : 서울 서초구 서초3동 1571-18 청화빌딩 2

발송일자 : 2003.04.29

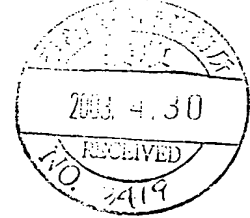
층(리&목특허법률사무소)

제출기일 : 2003.06.29

이영필 귀하

137-874

## 특허청 의견제출통지서



출원인 명칭 삼성전자주식회사 (출원인코드: 119981042713)

주소 경기도 수원시 팔달구 매탄3동 416번지

대리인 성명 이영필 외 1 명

주소 서울 서초구 서초3동 1571-18 청화빌딩 2층(리&목특허법률사무소)

출원번호 10-2001-0025573

발명의 명칭 반도체 소자의 연결 배선 형성 방법

이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지 하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서 또는/및 보정서를 제출하 여 주시기 바랍니다. (상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청 에 대하여 별도의 기간연장승인통지는 하지 않습니다.)

### [이유]

이 출원의 특허청구범위 제 전항에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통 상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29 조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

### [아래]

본원 발명은 보호층을 형성하여 하부 도전층의 손상을 방지하는 것을 주요 특징으로 하나, 한국공 개특허공보 2000-29195호(2000.5.25)의 도3-5 및 관련 설명과 미국특허공보 05989997(1999.11.23) 의 도3A-3D 및 관련 설명에 보호층 및 식각 정지막에 의한 하부 도전층의 손상의 방지에 관한 기재 가 있어, 본원 발명은 한국공개특허공보 2000-29195호(2000.5.25) 및 미국특허공보 05989997(1999.11.23)의 공지기술에 의하여 용이하게 발명할 수 있습니다

### [첨부]

첨부 1 한국공개특허공보 2000-29195호(2000.05.25) 1부

첨부2 미국특허공보 05989997호(1999.11.23) 1부 끝.

2003.04.29

특허청

심사4국

반도체1심사담당관실

심사관 반성원



<<안내>>

문의사항이 있으시면 ☎ 042-481-5982 로 문의하시기 바랍니다.

특허청 직원 모두는 깨끗한 특허행정의 구현을 위하여 최선을 다하고 있습니다. 만일 업무처리과정에서 직원의 부조리행위가 있으면 신고하여 주시기 바랍니다.

▶ 홈페이지([www.kipo.go.kr](http://www.kipo.go.kr))내 부조리신고센터

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> (11) 공개번호 특2000-0029195  
C09K 3/10 (43) 공개일자 2000년 05월 25일

(21) 출원번호 10-1999-0045501  
(22) 출원일자 1999년 10월 20일  
(30) 우선권주장 10-299190 1998년 10월 21일 일본(JP)  
(71) 출원인 도쿄 오카 고교 가부시키키가미사 나카네 히사시  
일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지  
(72) 발명자 미구치에츠코  
일본국도쿄도마치다시즈시쵸 1849-16  
고바야시마사카즈  
일본국가나가와켄치가사키시하마노고 1044-18  
다이라야스미츠  
일본국가나가와켄코자군 사무카와마치미치노미야7-8-21-411  
(74) 대리인 황익만

심사청구 : 있음

(54) 배리어 및 배리어를 이용한 배선형성 방법

요약

증황비가 큰 홈에 충전하여도 기포가 발생하지 않는 이중 다마신용의 배리어를 제공한다.

열가교성 화합물을 유기용매에 용해시킨 배리어로 비어 홈의 바닥부를 메운 상태에서 에칭에 의해 트렌치 홈을 형성한다. 상기 열가교성 화합물로서는 멜라민 유도체, 구아나민 유도체, 글리콜 우릴 유도체, 요소 유도체 및 숙시닐 아마이드 유도체 등의 아미노기를 하도록시 알킬기, 알콕시 알킬기 또는 그의 양쪽 모두로 치환한 것을 들 수 있다.

도표도

도5

명세서

도면의 간단한 설명

도 1의 (a)~(i)는 일반적인 다층 배선구조의 형성 공정을 설명한 도면.  
도 2의 (a)~(g)는 구리 다마신(damascene)법에 의한 다층 배선구조의 형성 공정을 설명한 도면.  
도 3의 (a)~(g)는 이중 다마신법의 일례를 설명한 도면.  
도 4의 (a)~(g)는 이중 다마신법의 일례를 설명한 도면.  
도 5의 (a)~(f)는 본 발명에 따른 배리어를 이용하여 행할 수 있는 이중 다마신법을 설명한 도면.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 다층 배선구조의 형성 시에 비어 홈(via hole)에 충전(充填)하는 배리어와 이 배리어를 이용한 배선형성 방법에 관한 것이다.

도 1에 일반적인 다층 배선구조의 형성 방법을 나타낸다.

종래의 다층 배선구조의 형성 방법에 있어서는, 먼저, 도 1(a)에 나타난 바와 같이, 기판 상에 알루미늄(Al)막을 형성하고, 이 알루미늄막 상에 패턴을 형성한 레지스트 마스크를 마련하며, RIE(Reactive ion etching)에 의해 도 1(b)에 나타난 바와 같이 알루미늄(Al)막을 선택적으로 에칭하며 레지스트 마스크를 제거함으로써 하층배선을 형성한다. 이어서, 도 1(c)에 나타난 바와 같이, SOG(spin on glass : 규소 화합물을 알코올 등의 유기용제에 용해시킨 도포액)을 도포, 소성(燒成)하고(도 1(c)에서는 Al 배선 상에 직접 SOG층이 마련되어 있으나, 필요에 따라, Al 배선과

SOG층 사이에 플라즈마 CVD법에 의한 층간절연막을 마련하는 경우도 있다. 이어서, 도 1(d)에 나타난 바와 같이 에치-백(etch-back)에 의해 평탄화시키며, 도 1(e)에 나타난 바와 같이, 평탄화된 위에 SOG를 도포, 소성하고, 이 위에 마련된 레지스트 마스크를 통하여, 도 1(f)에 나타난 바와 같이, 이 SOG막에 선택적 에칭에 의해 비어 홈을 형성한다. 이 비어 홈에 Si 등을 매립하고, 도 1(g)에 나타난 바와 같이 알루미늄(Al)막을 형성하고, 상기와 동일하게 하여 도 1(h)에 나타난 바와 같이 알루미늄(Al)막을 에칭하여 상층배선을 형성하며, 도 1(i)에 나타난 바와 같이 SOG를 도포하고, 상층배선 사이를 SOG로 메움으로써 다층 배선구조를 형성하도록 했다.

실제의 다층 배선은 상기와 같은 에칭 기술을 응용하여, 5층 이상으로 되어 있는 것이 많다.

반도체장치의 고집적화에 대한 요구가 점점 증대되어, 게이트 길이 0.15 $\mu$ m 세대에 돌입하고 있다. 이 경우의 배선 재료로서, 종래의 Al 대신에, Cu를 이용한 것이 다음과 같은 점에서 반도체 소자 특성의 향상을 도모할 수 있음이 판명되었다.

Cu는 Al에 비하여 EM(electro migration) 내성(耐性)이 뛰어나고, 낮은 저항을 위해 배선저항에 의한 신호 지연을 저감시킬 수 있으며, 높은 전류밀도의 사용이 가능, 즉, 허용 전류밀도를 3배 이상이나 완하시킬 수 있어, 배선의 폭을 미세화할 수 있다.

그러나, Cu는 Al에 비하여 에칭이 어렵기 때문에, Cu를 에칭하지 않고 Cu의 다층 배선을 실현시키는 방법으로서 구리 다마신(damascene)(상안(象眼))법이 주목을 받고 있다.

도 2에 의거하여 구리 다마신법을 설명한다.

먼저, 도 2(a)에 나타난 바와 같이, 기판 상에 CVD법에 의해 형성되는 SiO<sub>2</sub> 또는 SOG 등으로 이루어진 층간절연막을 형성하고, 이 층간절연막 상에 패턴화된 레지스트 마스크를 마련하며, 선택적 에칭에 의해 레지스트 마스크를 제거하여, 도 2(b)에 나타난 바와 같이 배선 홈을 형성한다. 이어서, 도 2(c)에 나타난 바와 같이 배리어(barrier) 메탈을 퇴적시키고, 도 2(d)에 나타난 바와 같이, Cu를 전해도금 등에 의해 배선 홈에 매립하여 하층배선을 형성하며, CMP(화학연마)에 의한 배리어 메탈과 Cu의 연마를 행한 후, 도 2(e)에 나타난 바와 같이, 이 위에 다시 층간절연막을 형성한다. 이하 동일하게 하여, 패턴화된 레지스트 마스크를 통하여 층간절연막을 선택적으로 에칭함으로써, 도 2(f)에 나타난 바와 같이, 이 층간절연막에 비어 홈(콘택트 홈)과 트렌치(trench) 홈(상층배선용의 홈)을 형성(이중 다마신)하고, 도 2(g)에 나타난 바와 같이, 이들 비어 홈과 상층배선용의 홈에 전해도금 등에 의해 Cu를 매립하여 상층배선을 형성하도록 하고 있다.

상술한 층간절연막에 비어 홈과 트렌치 홈을 형성하는 이중 다마신법에 대해서는, 예를 들어, 월간 semiconductor world(1998.1, p108~109)에 개시되어 있고, 구체적으로 도 3 및 도 4에 의거하여 설명한다.

도 3에 나타난 방법은, 먼저, 도 3(a)에 나타난 바와 같이, 반도체 기판 상에 차례로 제 1 저(低)유전체막, 제 1 에칭 스톱퍼(stopper)막, 제 2 저유전체막 및 제 2 에칭 스톱퍼막을 형성하고, 이어서, 도 3(b)에 나타난 바와 같이, 상기 제 2 에칭 스톱퍼막 상에 비어 홈 형성용의 패턴을 갖는 레지스트 마스크를 형성한다. 이어서, 도 3(c)에 나타난 바와 같이, 상기 레지스트 마스크를 통하여 제 1 저유전체막까지 비어 홈을 형성하고, 도 3(d)에 나타난 바와 같이, 상기 비어 홈에 포토레지스트 등의 매립재를 충전하며, 이 매립재를 가열경화(加熱硬化)시킨 후, 도 3(e)에 나타난 바와 같이, 가열경화된 매립재를 에칭하여 소정 두께의 매립재를 비어 홈의 바닥부에 남긴다. 게다가, 도 3(f)에 나타난 바와 같이, 상기 제 2 에칭 스톱퍼막 상에 트렌치 홈 형성용의 패턴을 갖는 레지스트 마스크를 형성하고, 도 3(g)에 나타난 바와 같이, 상기 레지스트 마스크를 통하여 제 2 저유전체막에 트렌치 홈을 형성하는 동시에, 비어 홈의 바닥부에 남은 매립재를 제거한 후, 상기 트렌치 홈 및 비어 홈에 Cu 등의 금속을 매립하도록 하고 있다.

도 4에 나타난 방법은, 먼저, 도 4(a)에 나타난 바와 같이, 반도체 기판 상에 차례로 저유전체막 및 에칭 스톱퍼막을 형성하고, 이어서, 도 4(b)에 나타난 바와 같이, 상기 에칭 스톱퍼막 상에 비어 홈 형성용의 패턴을 갖는 레지스트 마스크를 형성한다. 이어서, 도 4(c)에 나타난 바와 같이, 상기 레지스트 마스크를 통하여 저유전체막에 비어 홈을 형성하고, 도 4(d)에 나타난 바와 같이, 상기 비어 홈에 포토레지스트 등의 매립재를 충전하며, 이 매립재를 가열경화시킨 후, 도 4(e)에 나타난 바와 같이, 상기 가열경화된 매립재를 에치-백하여 소정 두께의 매립재를 비어 홈의 바닥부에 남긴다. 게다가, 도 4(f)에 나타난 바와 같이, 상기 에칭 스톱퍼막 상에 트렌치 홈 형성용의 패턴을 갖는 레지스트 마스크를 형성하고, 도 4(g)에 나타난 바와 같이, 상기 레지스트 마스크를 통하여 저유전체막에 트렌치 홈을 형성하는 동시에, 비어 홈의 바닥부에 남은 매립재를 제거한 후, 상기 트렌치 홈 및 비어 홈에 금속을 매립하도록 하고 있다.

또한, 이중 다마신법으로서는 상기한 것 이외에도, 포토레지스트 등의 매립재를 사용하지 않고, 먼저 트렌치 홈을 형성한 후, 이어서 비어 홈을 형성하는 방법도 있다.

상술한 이중 다마신법에 있어서는, 비어 홈을 형성한 후에 에칭에 의해 트렌치 홈을 형성할 때, 비어 홈의 바닥부에서 기판 표면이 노출되어 있을 경우, 에칭 가스에 의해 기판 표면이 손상되고, 배선불량 등을 일으키기 때문에, 포토레지스트 조성물이 보호막으로서 비어 홈 바닥부에 매립되어 있다.

그러나, 이중 다마신법에 의해 형성되는 비어 홈 및 트렌치 홈의 증횡비(縱橫比)(높이/폭)는 4~5 또는 그 이상으로 되기 때문에, 매립재로서는 증횡비가 4~5 또는 그 이상인 홈에서도 용이하게 매립할 수 있는 것이 요구된다.

그러나, 포토레지스트 조성물을 증횡비가 4~5인 홈에 충전하고자 할 경우, 기포가 발생하여 완전하게 보호막으로서 매립할 수 없으며, 이를 무시한 상태에서 포토레지스트 조성물을 매립재로서 사용하여도, 노광 및 현상 후에 비어 홈 바닥부에 필요한 막 두께의 보호막을 남길 수 없다.

따라서, 종래로부터 포토레지스트 조성물 중에서 광흡수 능력이 높은 감광성(感光性) 성분의 양을 조정

하는 것이 실행되고 있으나, 감광성 성분의 양을 증가시킬 경우, 노광 광의 투과가 불량해져 해상성이 저하되고, 감광성 성분의 양을 감소시킬 경우, 노광 광에 의해 전체가 노광되어 필요한 막 두께를 확보할 수 없다는 문제가 있다.

#### 본 발명에 이루고자 하는 기술적 과제

상기 과제를 해결하기 위해 본 발명에 따른 미세 홀 매립재는, 주로 열가교성(熱架橋性) 화합물을, 예를 들어, 유기용매에 용해시켜 구성된다.

또한, 본 발명에 따른 배선형성 방법은, 도 3 및 도 4에 나타난 이중 다마신법에 의해 배선을 형성할 때, 상기 미세 홀 매립재로 비어 홀의 바닥부를 메운 상태에서 트렌치 홀을 형성하도록 했다.

상기 열가교성 화합물로서는 멜라민 유도체, 구아나민 유도체, 글리콜 우릴 유도체, 요소(尿素) 유도체 및 숙시닐 아마이드 유도체 등의 아미노기를 히드록시 알킬기, 알콕시 알킬기 또는 그의 양쪽 모두로 치환한 것을 들 수 있다.

또한, 상기 유도체의 예로서는 메톡시 메틸화 멜라민, 메톡시 메틸화 부톡시 메틸화 멜라민, 부톡시 메틸화 멜라민, 카르복실기 함유 메톡시 메틸화 이소부톡시 메틸화 멜라민, 메톡시 메틸화 벤조 구아나민, 메톡시 메틸화 벤조 구아나민, 카르복실기 함유 메톡시 메틸화 부톡시 메틸화 벤조 구아나민, 부톡시 메틸화 벤조 구아나민, 카르복실기 함유 메톡시 메틸화 에톡시 메틸화 글리콜 우릴, 메틸올화 벤조 구아나민, 부톡시 메틸화 글리콜 우릴, 메틸올화 글리콜 우릴 등을 들 수 있다. 이 중에서도 트리마진 고리를 그의 구조 중에 포함시킨 화합물이 바람직하고, 특히, 메톡시 메틸화 벤조 구아나민이 바람직하다. 또한, 이들 유도체는 2중 이상을 혼합하여 이용하는 것도 가능하다.

유기용매로서는, 상기 열가교성 화합물을 용해시키는 것이 좋으며, 예를 들어, 메틸 알코올, 에틸 알코올, 프로필 알코올, 부틸 알코올과 같은 1가(價) 알코올, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜과 같은 다가(多價) 알코올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트와 같은 다가(多價) 알코올 유도체, 아세트산, 프로피온산과 같은 지방산 등을 들 수 있다. 이들 유기용매는 단독으로 이용할 수도 있고, 2중 이상 조합하여 사용할 수도 있다. 이 중에서도 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트 등이 가장 적합하게 이용된다.

열가교성 화합물과 유기용제의 배합 비율은 특별히 한정되지 않는다. 즉, 동일한 5~6 핵체(核體)의 열가교성 화합물을 사용한 경우, 농도를 높이면 두꺼운 막이 얻어지고, 농도를 낮추면 얇은 막이 얻어진다. 따라서, 열가교성 화합물과 유기용제의 배합 비율은 해당 막의 두께에 따라 결정된다. 반도체 소자의 미세화의 경향으로부터, 0.2 $\mu$ m 이하의 패턴이 형성된 기판에 대한 매립성을 고려할 경우, 배합 비율(열가교성 화합물/(열가교성 화합물 + 유기용제))은 0.1wt% 내지 50wt%, 바람직하게는 0.5wt% 내지 30wt%로 하는 것이 바람직하다.

특히, 0.1wt% 내지 3.5wt% 정도까지 열가교성 화합물의 함유 비율을 저하시킬 경우, 종래(도 2 참조)에는 비어 홀을 완전하게 메울 때까지 매립재를 충전한 후, 에치-백에 의해 소정 두께의 매립재를 비어 홀의 바닥부에 남기도록 했으나, 도 5의 (c)와 (d)에 나타난 바와 같이, 에치-백의 공정을 거치지 않고, 신속하게 비어 홀의 바닥부에 소정 두께의 매립재를 충전할 수 있다.

또한, 필요에 따라, 첨가제 또는 계면활성제 등을 부가할 수 있다. 첨가제로서는 상용성(相容性)을 갖는 것으로, 가교반응의 촉진제로서 이용할 수 있는 것이 좋고, 수산, 말레인산, 0-히드록시 안식향산, 3, 5-디니트로 안식향산, 2, 6-디히드록시 안식향산, 시판되고 있는 SAX(미츠비도마츠가쿠샤 제조) 등의 카르복산류, P-톨루엔 술폰산과 디알킬 아미노 알코올과의 에스테르 등의 유기산 에스테르 또는 2,2, 4,4-테트라 히드록시 벤조페논 등을, 열가교 후는 알칼리 불용성(不溶性)으로 되는 열가교성 화합물에 대하여 5wt% 미만의 범위에서 첨가할 수 있다. 게다가, 도포성의 향상 또는 스트라이에이션(striation) 방지를 위한 계면활성제를 첨가할 수 있다. 이러한 계면활성제로서는 서플론 SC-103, SR-100(아사히가라스샤 제조), EF-351(도호쿠화학사 제조), 플로라도 Fc-431, 플로라도 Fc-135, 플로라도 Fc-98, 플로라도 Fc-430, 플로라도 Fc-176(스미토모 3M사 제조) 등의 불소계 계면활성제를 들 수 있고, 그의 첨가량은 열가교성 화합물에 대하여 200ppm 미만의 범위에서 선택하는 것이 좋다. 또한, 그 이외의 구성성분으로서 고(高)흡광성 성분이 포함되어 있을 경우, 상술한 바와 같이, 배합량의 조정 등이 곤란하다. 따라서, 이러한 성분은 포함되지 않는다.

또한, 불소계의 중간절연막 재료로서는 플루오로화 폴리이미드, SiOF막 등 또는 실리콘계의 중간절연막 재료로서 알려져 있는 유기 SOG 또는 P-TEOS 등의 재료를 사용할 수 있으며, 특히, 유기 SOG로서는 일반식  $R_nSi(OR')_{4-n}$ (단, R은 탄소의 수가 1~4인 알킬기, 알릴기이고, R'은 탄소 수가 1~4인 알킬기이며, n은 1~2의 정수이다)으로 표시되는 알콕시 실란 화합물에서 선택되는 적어도 1종을 포함한 알콕시 실란 화합물을 유기용제 중에 산(酸)촉매 하에서 가수분해하고, 축합반응하여 얻어지는 화합물을 포함한 재료로 할 수 있다.

게다가, 에칭 스톱퍼막으로서, 예를 들어, 산화실리콘막( $SiO_x$ (x는 임의의 정수)) 이외에, 미를 막에 P, B, As 등을 도핑한 막(BPSG막, PSG막, BS막 또는 AsSG막 등이 포함된다) 또는 질화실리콘막(SiN막) 등의 막이 제안되어 있다.

또한, 제 1 및 제 2 에칭 스톱퍼막의 에칭 속도의 관계는, 상층의 에칭 속도가 하층의 에칭 속도보다도 빨라지도록 설정해야만 하는 점을 감안하여 적절히 선택함으로써 이용할 수 있다.

단, 에칭 속도는 에칭 가스의 조성을 변화시킴으로써 제어할 수 있다. 이러한 에칭 가스로서는  $CF_4$ ,

$\text{CHF}_3$  및  $\text{O}_2$ 의 혼합 가스,  $\text{N}_2$  및  $\text{O}_2$ 의 혼합 가스 또는  $\text{Cl}_2$  가스 등이 이용된다.

게다가, 배선 재료가 되는 금속으로서 Cu, Au가 바람직하고, Al, Al-Si-Cu, Al-Si 등의 Al계 합금을 이용할 수도 있다.

또한, 리소그래피 공정에서 사용되는 포토레지스트 조성물로서는 i선 및 g선용 포지티브(positive)·네거티브(negative)형 포토레지스트, 화학증착형 포지티브·네거티브형 포토레지스트, 전자선용 레지스트, X선 레지스트 등 공지의 것을 그의 목적에 따라 사용할 수 있다. 게다가, 비어 홀의 직경은  $0.2\mu\text{m}$  이하인 것에 대하여 적용될 수 있다.

본 발명에 있어서는, 유황함유산잔기를 갖는 무기산 또는 유기산을 배합할 수 있다. 그 중에서 유황함유산잔기를 갖는 무기산으로서 황산, 아황산, 티오황산 등을 들 수 있으나, 특히 황산이 바람직하다. 한편, 유황함유산잔기를 갖는 유기산으로서 유기 술폰산, 유기 황산 에스테르, 유기 아황산 에스테르 등을 들 수 있으나, 특히 유기 술폰산, 예를 들어, 일반식  $\text{R}' - \text{X}$ (식 중의  $\text{R}'$ 은 치환기를 갖지 않거나, 또는 갖는 탄화수소기,  $\text{X}$ 는 술폰산기이다)로 표시되는 화합물이 바람직하다.

상기 일반식에 있어서,  $\text{R}'$ 의 탄화수소기로서는 탄소 수가 1~20인 것이 바람직하고, 이 탄화수소기는 포화 또는 불포화 중의 어느 하나로 할 수도 있으며, 직쇄(直鎖)형상, 분지(分枝)형상, 고리형상 중의 어느 하나로 할 수도 있다. 또한, 치환기로서는, 예를 들어, 불소 원자 등의 할로겐 원자, 술폰산기, 카복실기, 수산기, 아미노기, 시마노기 등을 들 수 있고, 이들 치환기는 1개 도입되어 있을 수도 있으며, 다수 도입되어 있을 수도 있다.

$\text{R}'$ 의 탄화수소기로서는 방향족 탄화수소기, 예를 들어, 페닐기, 나프틸기, 안트라닐기 등을 이용할 수도 있으나, 이들 중에서 특히 페닐기가 바람직하다. 또한, 이들 방향족 탄화수소기의 방향 고리에는 탄소 수가 1~20인 알킬기를 1개 또는 다수개 결합시킬 수도 있다. 상기 탄소 수 1~20의 탄화수소기는 포화 또는 불포화 중의 어느 하나로 할 수도 있으며, 직쇄형상, 분지형상, 고리형상 중의 어느 하나로 할 수도 있다. 그밖에, 이 방향 고리는 불소 원자 등의 할로겐 원자, 술폰산기, 카복실기, 수산기, 아미노기, 시마노기 등의 치환기의 1개 또는 다수개로 치환되어 있을 수도 있다.

이와 같은 유기 술폰산으로서 레지스트 패턴 하부의 형상개선 효과의 점으로부터, 특히, 노나플루오르부탄 술폰산, 메탄 술폰산, 도데실 벤젠 술폰산 또는 그들의 혼합물이 가장 적합하다.

상기의 무기산 또는 유기산은 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다. 그의 배합량은 사용하는 산의 종류에 따라 달라지나, 상기 가교제 100wt%에 대하여 통상 0.1~10wt%, 바람직하게는 1~8wt%의 범위에서 선택된다.

#### 발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명의 실시형태를 설명한다.

##### (실시예 1)

미리 SiN층이 증착된 Si 기판 상에, 제 1층으로서 유기 SOG로 이루어진 저유전율막(低誘電率膜), 제 2층으로서 SiN으로 이루어진 에칭 스톱퍼막, 제 3층으로서 유기 SOG로 이루어진 저유전율막 및 제 4층으로서 SiO<sub>2</sub>로 이루어진 에칭 스톱퍼막을 형성하며, 이 기판에 대하여, 노광에 의해 산을 발생시키는 화합물을 포함한 포지티브형 포토레지스트 조성물 TOUR-P034(도쿄오카고 가부시키키가이샤 제조)를 도포하고, 90℃에서 90초간 베이킹하여, 포토레지스트층을 얻었다.

그 포토레지스트막에 대하여, 마스크 패턴을 통하여 선택적으로 노광하고, 2.38wt% TMAH(테트라 메틸 암모늄 히드록시드) 수용액으로 현상하며,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{H}$  및  $\text{O}_2$ 의 혼합 가스를 이용하여 에칭함으로써, 비어 홀을 얻었다.

그 비어 홀에 대하여, 메톡시 메틸화 벤조 구아나민 30wt% 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 용액을 매립하고, 180℃에서 90초간 가열하며, 표면을  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{H}$  및  $\text{O}_2$ 의 혼합 가스로 이루어진 에칭제를 이용하여 에치-백함으로써 비어 홀의 바닥부에 상기 도포액의 보호막층을 형성했다.

그 보호막층이 형성된 기판 상에, 다시 상기와 동일한 조작으로 레지스트층을 도포하고, 배선 홀(트렌치 홀)용의 레지스트 패턴을 형성하며, 에칭을 실시함으로써, 배선 홀을 얻었다.

게다가, 보호막층을 제거하고, 배리어 메탈을 증착(蒸着)시킨 후, 도금법에 의해 Cu를 매립함으로써, 배선 패턴을 얻었다.

##### (실시예 2)

미리 SiN층이 증착된 Si 기판 상에, 제 1층으로서 유기 SOG로 이루어진 저유전율막, 제 2층으로서 SiN으로 이루어진 에칭 스톱퍼막을 형성하고, 이 기판에 대하여, 노광에 의해 산을 발생시키는 화합물을 포함한 포지티브형 포토레지스트 화합물 TOUR-P034(도쿄오카고 가부시키키가이샤 제조)를 도포하며, 90℃에서 90초간 베이킹하여, 포토레지스트층을 얻었다.

그 포토레지스트막에 대하여, 마스크 패턴을 통하여 노광하고, 2.38wt% TMAH(테트라 메틸 암모늄 히드록시드) 수용액으로 현상하며,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{H}$  및  $\text{O}_2$ 의 혼합 가스를 이용하여 에칭함으로써, 비어 홀을 얻었다.

그 비어 홀에 대하여, 메톡시 메틸화 벤조 구아나민 30wt% 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 용액을 매립하고, 180℃에서 90초간 가열하며, 표면을  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{H}$  및  $\text{O}_2$ 의 혼합 가스로 이루어진 에칭제를 이용하여 에치-백함으로써 비어 홀의 바닥부에 상기 도포액의 보호막층을 형성했다.

그 보호막층이 형성된 기판 상에, 다시 상기와 동일한 조작으로 레지스트층을 도포하고, 배선 홀(트렌치 홀)용의 레지스트 패턴을 형성하며, 에칭을 실시함으로써, 배선 홀을 얻었다.

게다가, 보호막층을 제거하고, 배리어 메탈을 증착시킨 후, 도금법에 의해 Cu를 매립함으로써, 배선 패턴을 얻었다.

#### (실시예 3)

매립재로서, 메톡시 메틸화 벤조 구아나민 30wt% 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 용액에 도데실 벤젠 술폰산을 고형분 농도에 대하여 5wt% 첨가시킨 조성물을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 배선 패턴을 얻었다.

#### (실시예 4)

미리 SiN층이 증착된 Si 기판 상에, 제 1층으로서 유기 SOG로 이루어진 저유전율막, 제 2층으로서 SiN으로 이루어진 에칭 스톱퍼막, 제 3층으로서 유기 SOG로 이루어진 저유전체막 및 제 4층으로서 SiO<sub>2</sub>로 이루어진 에칭 스톱퍼막을 형성하고, 이 기판에 대하여, 노광에 의해 산을 발생시키는 화합물을 포함한 포지티브형 포토레지스트 조성물 TDUR-P034(도쿄오카고교 가부시키키가이샤 제조)를 도포하며, 90℃에서 90초간 베이킹하며, 포토레지스트층을 얻었다.

그 포토레지스트막에 대하여, 마스크 패턴을 통하여 선택적으로 노광하고, 2.38 wt% TMAH(테트라 메틸 암모늄 히드록시드) 수용액으로 현상하며, CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>H 및 O<sub>2</sub>의 혼합 가스를 이용하여 에칭함으로써, 비어 홀을 얻었다.

그 비어 홀에 대하여, 메톡시 메틸화 벤조 구아나민 1wt% 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 용액을 비어 홀의 바닥부로부터 소정 두께까지 매립하고, 180℃에서 90초간 가열하며, 비어 홀의 바닥부에 상기 도포액의 보호막층을 형성했다. 이 경우는 실시예 1의 에치-백을 행하지 않는다.

그 보호막층이 형성된 기판 상에, 다시 상기와 동일한 조작으로 레지스트층을 도포하고, 배선 홀(트렌치 홀)용의 레지스트 패턴을 형성하며, 에칭을 실시함으로써, 배선 홀을 얻었다.

게다가, 보호막층을 제거하고, 배리어 메탈을 증착시킨 후, 도금법에 의해 Cu를 매립함으로써, 배선 패턴을 얻었다.

#### (실시예 5)

미리 SiN층이 증착된 Si 기판 상에, 제 1층으로서 유기 SOG로 이루어진 저유전율막, 제 2층으로서 SiN으로 이루어진 에칭 스톱퍼막, 제 3층으로서 유기 SOG로 이루어진 저유전체막 및 제 4층으로서 SiO<sub>2</sub>로 이루어진 에칭 스톱퍼막을 형성하고, 이 기판에 대하여, 노광에 의해 산을 발생시키는 화합물을 포함한 포지티브형 포토레지스트 조성물 TDUR-P034(도쿄오카고교 가부시키키가이샤 제조)를 도포하며, 90℃에서 90초간 베이킹하며, 포토레지스트층을 얻었다.

그 포토레지스트막에 대하여, 마스크 패턴을 통하여 선택적으로 노광하고, 2.38wt% TMAH(테트라 메틸 암모늄 히드록시드) 수용액으로 현상하며, CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>H 및 O<sub>2</sub>의 혼합 가스를 이용하여 에칭함으로써, 비어 홀을 얻었다.

그 비어 홀에 대하여, 메톡시 메틸화 벤조 구아나민 0.1wt% 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 용액을 비어 홀의 바닥부에 매립하고, 180℃에서 90초간 가열하며, 비어 홀의 바닥부에는 상기 도포액의 보호막층을 형성했다. 이 경우도 실시예 3과 동일하게 에치-백을 행하지 않는다.

그 보호막층이 형성된 기판 상에, 다시 상기와 동일한 조작으로 레지스트층을 도포하고, 배선 홀(트렌치 홀)용의 레지스트 패턴을 형성하며, 에칭을 실시함으로써, 배선 홀을 얻었다.

게다가, 보호막층을 제거하고, 배리어 메탈을 증착시킨 후, 도금법에 의해 Cu를 매립함으로써, 배선 패턴을 얻었다.

#### (비교예 1)

미리 SiN층이 증착된 Si 기판 상에, 제 1층으로서 유기 SOG로 이루어진 저유전율막, 제 2층으로서 SiN으로 이루어진 에칭 스톱퍼막, 제 3층으로서 유기 SOG로 이루어진 저유전체막 및 제 4층으로서 SiO<sub>2</sub>로 이루어진 에칭 스톱퍼막을 형성하고, 이 기판에 대하여, 노광에 의해 산을 발생시키는 화합물을 포함한 포지티브형 포토레지스트 조성물 TDUR-P034(도쿄오카고교 가부시키키가이샤 제조)를 도포하며, 90℃에서 90초간 베이킹하며, 포토레지스트층을 얻었다.

그 포토레지스트막에 대하여, 마스크 패턴을 통하여 노광하고, 2.38wt% TMAH(테트라 메틸 암모늄 히드록시드) 수용액으로 현상하며, CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>H 및 O<sub>2</sub>의 혼합 가스를 이용하여 에칭함으로써, 비어 홀을 얻었다.

그 비어 홀에 대하여, 알칼리 가용성(可溶性) 수지 및 감광성 성분으로 이루어진 포지티브형 포토레지스트 조성물인 THMR-IP3300(도쿄오카고교 가부시키키가이샤 제조)를 도포하고, 90℃에서 90초간 베이킹하며, 표면을 CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>H 및 O<sub>2</sub>의 혼합 가스로 이루어진 에칭제를 이용하여 에치-백함으로써 비어 홀의 바닥부에 상기 레지스트의 보호막층의 형성을 시도했다.

그런데, 이 포지티브형 레지스트 조성물을 비어 홀에 도포했으나, 기포가 발생하여, 비어 홀을 빈틈없이 완전하게 메울 수 없었다.

#### (비교예 2)

미리 SiN층이 증착된 Si 기판 상에, 제 1층으로서 유기 SOG로 이루어진 저유전율막, 제 2층으로서 SiN으로



로 이루어진 에칭 스톱퍼막, 제 3층으로서 유기 SOG로 이루어진 저유전체막 및 제 4층으로서 SiO<sub>2</sub>로 이루어진 에칭 스톱퍼막을 형성하고, 이 기판에 대하여, 노광에 의해 산을 발생시키는 화합물을 포함한 포지티브형 포토레지스트 조성물 TOUR-P034(도쿄오카고교 가부시키키가이샤 제조)를 도포하며, 90℃에서 90초간 베이킹하며, 포토레지스트층을 얻었다.

그 포토레지스트막에 대하여, 마스크 패턴을 통하여 노광하고, 2.38wt% TMAH(테트라 메틸 암모늄 히드록사이드) 수용액으로 현상하며, CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>H 및 Q의 혼합 가스를 이용하여 에칭함으로써, 비어 홀을 얻었다.

그 비어 홀에 대하여, 노광에 의해 산을 발생시키는 화합물을 포함한 포지티브형 포토레지스트 화합물 TOUR-P007(도쿄오카고교 가부시키키가이샤 제조)을 도포하고, 90℃에서 90초간 베이킹하며, 표면을 CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>H 및 Q의 혼합 가스로 이루어진 에칭제를 이용하여 에치-백함으로써 비어 홀의 바닥부에 상기 레지스트의 보호막층을 형성했다.

그 보호막층이 형성된 기판 상에, 다시 상기와 동일한 조작으로 포토레지스트 조성물을 도포하고, 마스크 패턴을 통하여 노광하며, 현상했으나, 홀 패턴 내부의 레지스트가 모두 노광되어, 구하고자 하는 보호막층이 남지 않았다.

#### 발명의 효과

이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따르면, 이중 다마신법, 특히, 먼저 비어 홀을 형성하고, 그 위에 트렌치 홀을 형성하는 경우에 있어서, 비어 홀에 매설(埋設)하는 매립재로서, 주로 메톡시 메틸화 벤조 구아나민 등의 열가교성 화합물을 유기용매에 용해시킨 것을 이용했기 때문에, 비어 홀에 대한 도포 시에 기포가 발생하지 않아, 소정 두께의 보호막을 형성할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

청구항 1. 비어 홀(via hole)에 충전(充填)하는 매립재로서, 이 매립재는 주로 열가교성(熱架橋性) 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 매립재.

청구항 2. 제 1 항에 있어서, 상기 열가교성 화합물이 히드록시 알킬기, 또는 알콕시 알킬기 또는 그의 양쪽 모두로 치환된 아미노기를 갖는 질소함유 화합물인 것을 특징으로 하는 매립재.

청구항 3. 제 2 항에 있어서, 상기 질소함유 화합물이 트리아진 화합물인 것을 특징으로 하는 매립재.

청구항 4. 제 3 항에 있어서, 상기 트리아진 화합물이 벤조 구아나민인 것을 특징으로 하는 매립재.

청구항 5. 반도체 기판 상에 차례로 제 1 저(低)유전체막, 제 1 에칭 스톱퍼(stopper)막, 제 2 저유전체막 및 제 2 에칭 스톱퍼막을 형성하는 공정과,

상기 제 2 에칭 스톱퍼막 상에 비어 홀 형성용의 패턴을 갖는 레지스트 마스크를 형성하는 공정과,

상기 레지스트 마스크를 통하여 제 1 저유전체막까지 비어 홀을 형성하는 공정과,

상기 비어 홀에 청구항 1 내지 청구항 4 중의 어느 한 항에 기재된 매립재를 충전하고, 이 매립재를 가열경화(加熱硬化)시키는 공정과,

상기 가열경화된 매립재를 필요에 따라 에칭하여 소정 두께의 매립재를 비어 홀의 바닥부에 남기는 공정과,

상기 제 2 에칭 스톱퍼막 상에 트렌치(trench) 홀 형성용의 패턴을 갖는 레지스트 마스크를 형성하는 공정과,

상기 레지스트 마스크를 통하여 제 2 저유전체막에 트렌치 홀을 형성하는 동시에, 비어 홀의 바닥부에 남은 매립재를 제거하는 공정과,

상기 트렌치 홀 및 비어 홀에 금속을 매립하는 공정으로 이루어진 것을 특징으로 하는 배선형성 방법.

청구항 6. 반도체 기판 상에 차례로 저유전체막 및 에칭 스톱퍼막을 형성하는 공정과,

상기 에칭 스톱퍼막 상에 비어 홀 형성용의 패턴을 갖는 레지스트 마스크를 형성하는 공정과,

상기 레지스트 마스크를 통하여 저유전체막에 비어 홀을 형성하는 공정과,

상기 비어 홀에 청구항 1 내지 청구항 4 중의 어느 한 항에 기재된 매립재를 충전하고, 이 매립재를 가열경화시키는 공정과,

상기 가열경화된 매립재를 필요에 따라 에칭하여 소정 두께의 매립재를 비어 홀의 바닥부에 남기는 공정과,

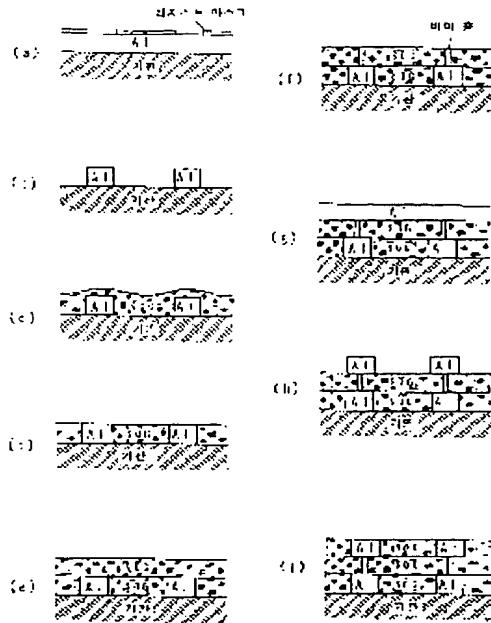
상기 에칭 스톱퍼막 상에 트렌치 홀 형성용의 패턴을 갖는 레지스트 마스크를 형성하는 공정과,

상기 레지스트 마스크를 통하여 저유전체막에 트렌치 홀을 형성하는 동시에, 비어 홀의 바닥부에 남은 매립재를 제거하는 공정과,

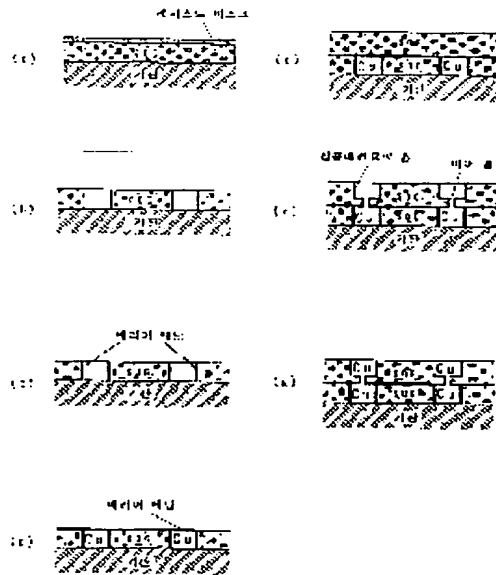
상기 트렌치 홀 및 비어 홀에 금속을 매립하는 공정으로 이루어진 것을 특징으로 하는 배선형성 방법.

#### 도면

도면1



도면2





도면 5

